

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

C 69 B 43/10

6

7
10
2

DT 26 51 369 A 1

Offenlegungsschrift

26 51 369

Aktenzeichen

P 26 51 369 9

1 US no

Anmeldetag

10 11 76

Offenlegungstag

2 6 77

Unterbreitet



20 11 75 Großbritannien 47791 75

Bezeichnung

Flüssige Farbstoffzusammensetzung

Flüssige Farbstoffzusammensetzung

Erfinder

Imperial Chemical Industries Ltd.

Imperial Chemical Industries Ltd., London

Erfinder

Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Störmer, G., Dr.

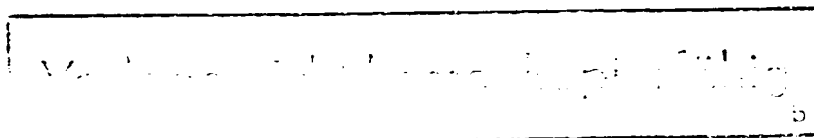
Fincke, H., Dr.-Ing.; Bohr, H., Dipl.-Ing.; Störmer, G., Dr.
Pat. Anwälte, 8000 München

Erfinder

Greenwood, Stanley Frederick; Winstanley, David

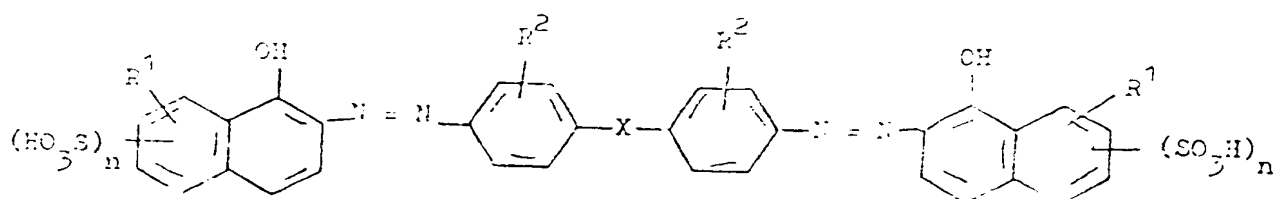
Greenwood, Stanley Frederick; Winstanley, David; Manchester,
Lancashire (Großbritannien)

DT 26 51 369 A 1



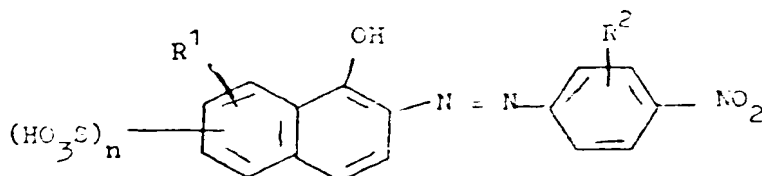
PATENTANSPRÜCHE

1. Konzentrierte wässrige Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß sie in 100 Gew.-Teilen Wasser mindestens 8 Gew.-Teile eines Azofarbstoffs enthält, der in Form der freien Säure die Formel



aufweist, worin X für eine Azoxy- oder Azogruppierung steht, R^1 für Hydroxy oder Amino steht, R^2 für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Sulfo oder Carboxy steht und n für 1 oder 2 steht.

2. Konzentrierte wässrige Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Azofarbstoff das Produkt ist, das durch Reduktion eines Nitromonoazofarbstoffs der Formel



unter Verwendung einer wässrigen alkalischen Lösung eines reduzierenden Zuckers erhalten wird.

~~8-~~

2

3. Konzentrierte wässrige Lösung nach Ans. nach 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in Form eines Lithium-, Diäthanolamin- oder Triäthanolaminsalzes vorliegt.
4. Verwendung einer Farbstofflösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zum Färben von Papier.

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER
DR. rer. nat. R. KNEISL

PA Dr. Finckel-Bohr-Stoeger-Dr. Kneissl - Müllerstr. 31 - 8000 München 5

4
B. MUNCHEN 5,
Müllerstraße 31
Fernr. (089) 26 60 60
Telegramme: Claims München
Telex: 523733 clarm d

265131
17 NOV 75
Mappe No. 24144 - Dr. 17/
Bitte in der Antwort angeben

ICI CASE 3d.

3

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
London - Großbritannien

"Flüssige Farbstoffzusammensetzung"

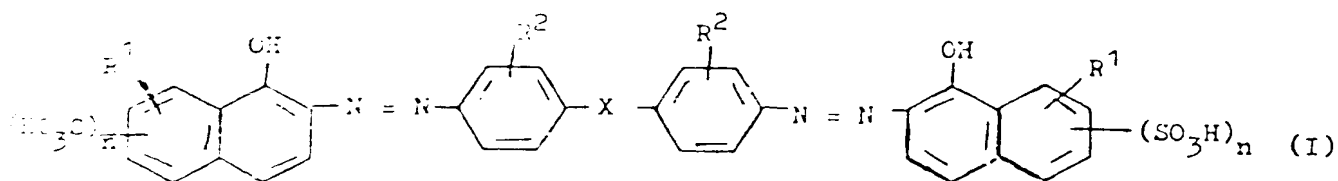
PRIORITÄT: 20.11.1975 - Großbritannien - 47791/75

Die Erfindung bezieht sich auf flüssige Farbstoffzusammensetzungen und insbesondere auf konzentrierte wässrige Lösungen von Azofarbstoffen.

709822/0911

In den letzten Jahren hat die Verwendung von konzentrierten wässrigen Lösungen von Farbstoffen an Bedeutung gewonnen, und zwar wegen der Vorteile, die solche Lösungen gegenüber Farbstoffen in Pulverform besitzen. Durch die Verwendung von Lösungen werden die mit der Staubbildung verbundenen Schwierigkeiten vermieden und die Verbraucher von der zeitraubenden und oftmals schwierigen Auflösung des Farbstoffpulvers in Wasser befreit. Die Verwendung von konzentrierten Lösungen wurde außerdem durch die Entwicklung von kontinuierlichen Färbeverfahren für Papier angeregt, da es bei diesen Verfahren zweckmäßig ist, die Lösung direkt in den Holländer oder an irgendeinem anderen geeigneten Punkt bei dem Papierherstellungssystem einzumessen.

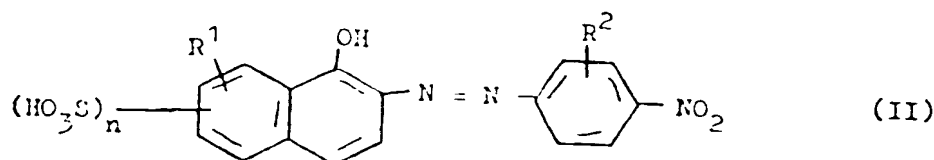
Gegenstand der Erfindung ist nunmehr eine konzentrierte wässrige Lösung, die in 100 Gew.-Teile Wasser mindestens 5 Gew.-Teile Azofarbstoff enthält, der in Form der freien Säure die Formel



darstellt, worin X für eine Azoxy- oder Azogruppierung steht, R¹ für Hydroxy oder Amino steht, R² für Wasserstoff, Niederalkyl, Niederalkoxy, Sulfo oder Carboxy steht und n für 1 oder 2 steht.

Die Ausdrücke "Niederalkyl" und "Niederalkoxy" beziehen sich hier auf Alkyl- bzw. Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die Farbstoffe der Formel I können dadurch hergestellt werden, daß man einen Nitromonoazofarbstoff der Formel



worin R^1 , R^2 und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, unter Verwendung eines Verfahrens reduziert, durch welches aromatische Nitroverbindungen in Azoxy- oder Azoverbindungen überführt werden können. Bei solchen Verfahren werden beispielsweise reduzierende Zucker, wie z.B. D-Glucose, in wässrigen alkalischen Lösungen verwendet.

Die Erfindung betrifft somit weiterhin eine konzentrierte wässrige Lösung, die in 100 Gew.-Teilen Wasser mindestens 5 Gew.-Teile eines Azofarbstoffs enthält, der durch Reduktion eines Nitromonoazofarbstoffs der Formel II unter Verwendung einer wässrigen alkalischen Lösung eines reduzierenden Zuckers hergestellt worden ist. Die Lösung kann beispielsweise mittels eines Alkalimetallhydroxyds oder -carbonats oder mittels Ammoniak oder eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins alkalisch gemacht werden.

Die Reduktion wird vorzugsweise dadurch ausgeführt, daß man eine wässrige Lösung des reduzierenden Zuckers (vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5 Mol je Mol Nitroverbindung) zu einer wässrigen Lösung der Nitromonoazoverbindung, welche überschüssiges Alkalimetallhydroxyd (bis zu 10 Mol je Mol Nitroverbindung) enthält, bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C, vorzugsweise $75 \pm 2^\circ\text{C}$, zugibt. Die Geschwindigkeit der Reduktion kann dadurch unter Kontrolle gehalten werden, daß

man die reduzierende Zuckerlösung mit einer solchen Geschwindigkeit zugibt, daß das Redoxpotential, gemessen zwischen einer Platinelektrode und einer Calomelbezugselektrode, unterhalb 500 mV bleibt. Alternativ kann die Lösung so rasch wie möglich zugegeben werden, wobei die Reduktion durch Zusatz einer Säure abgebrochen wird, wenn festgestellt worden ist, daß sie zu Ende ist.

Die durch die Reduktion erhaltene Farbstofflösung kann als solche verwendet werden. Es ist aber auch möglich, den Farbstoff durch herkömmliche Verfahren zu isolieren und ihn dann wieder in Wasser aufzulösen. Zur Erzielung einer maximalen Löslichkeit in Wasser wird es bevorzugt, den Farbstoff zumindest teilweise in ein Lithium-, Diäthanolamin- oder Triäthanolaminsalz zu überführen. Den Farbstofflösungen kann Karnstoff zugegeben werden, um eine noch größere Stabilität bei der Lagerung zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Konzentrate, die bei Lagerungstemperaturen bis zu -5°C stabil sind, eignen sich zum Färben von Cellulosematerialien, insbesondere Papier, auf welchen sie mit oder ohne Verwendung einer Schlichte attraktive blaue Farbtöne ergeben. Die Lichtechtheit des gefärbten Papiers ist beträchtlich besser als diejenige eines Papiers, das mit Disazofarbstoffen gefärbt worden ist, welche aus Diaminen, wie z.B. Benzidin und Dianisidin, und aus Kupplungskomponenten, wie z.B. H-Säure, Chicago-Säure und Chromotrop-Säure, erhalten werden.

Ein wichtiges Merkmal der Farbstoffe der Formel I besteht darin, daß ihre Herstellung keine Zwischenprodukte erfordert, die karzinogen sind, wie dies bei Dianisidin der Fall ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, worin alle Teile und Prozentangaben in Gewicht aus-

7

gedrückt sind.

BEISPIEL 1

Eine wäßrige Lösung eines Nitromonoazofarbstoffs wird dadurch hergestellt, daß man 16,8 Teile 2-Methoxy-4-nitroanilin diazotiert und mit 32 Teilen 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure in Gegenwart von 23,6 Teilen Natriumacetat und 14,8 Teilen einer 32%igen wäßrigen Natriumhydroxydlösung kuppelt. 87,5 Teile 32%ige Natriumhydroxydlösung werden der Suspension zugegeben, worauf die Temperatur auf $75 \pm 1^\circ\text{C}$ angehoben wird, wobei eine glatte Lösung entsteht. Eine Lösung von 13,6 Teilen D-Glucose in 150 Teilen Wasser wird rasch zu der heißen Lösung zugegeben, die weitere 10 min auf $75 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt wird, worauf die Reduktion zu Ende ist, was durch das Fehlen eines violetten Hofes (Nitroverbindung) festgestellt werden kann, wenn eine Probe auf Filterpapier (Whatmans No. 1) aufgebracht und mit Wasser abtupft wird. 47 Teile 35,5%ige Salzsäure werden dann zugegeben, um den pH auf 6,5 abzusenken, worauf dann der Farbstoff durch Zusatz von 125 Teilen Kochsalz bei 60°C ausgefällt wird. Der Farbstoff wird durch Filtration isoliert, und der Filterkuchen wird mit 5%iger Kochsalzlösung gewaschen. Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Farbstoffs wird dadurch hergestellt, daß der Filterkuchen mit bis zu 5 Teilen Lithiumhydroxyd-monohydrat und der nötigen Menge Wasser gemischt wird. 45 Teile Harnstoff werden dann zugegeben, wobei 460 Teile einer Lösung erhalten werden, die nach einer Filtration zur Entfernung von Fremdstoffspuren mindestens mehrere Monate gelagert werden kann. Die Farbstofflösung eignet sich zum Färben von Papierpulpe in Anwesenheit von Kollophonium und Alaunschlichte, wobei ein attraktiver grünlich-blauer Farbton erhalten wird.

709822/0911

9

2651369

7-

8

BEISPIEL 2

Ein aus einer wässrigen Paste bestehendes Gemisch, das 11,7 Teile 1-Hydroxy-2-(4'-nitro-3-sulphénylazo)-7-aminonaphthalin-3-sulfonsäure (hergestellt durch Diazotieren von 2-Amino-5-nitrobenzolsulfonsäure und Kuppeln mit 3-Amino-3-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat), 10 Teile Diäthanolamin und 100 Teile Wasser enthält, wird zur Bildung einer vollständigen Lösung auf $75 \pm 2^\circ\text{C}$ erhitzt. Eine Lösung von 3,4 Teilen D-Glucose in 35 Teilen Wasser wird zu der heißen Lösung mit einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß das Redox-Potential, gemessen zwischen einer Platinelektrode und einer Calomelbedruckelektrode unterhalb 500 mV bleibt. Nach beendeter Reduktion, was durch Dünnschichtchromatografie einer Probe festgestellt wird, wird die Farbstofflösung filtriert, worauf 20 Teile Harnstoff und die nötige Wassermenge zugegeben werden. Die Farbstofflösung eignet sich zum Färben einer Papierpulpe in Anwesenheit von Kollophanium und Alaunschlichte, wobei ein attraktiver rötlich-blauer Farbton erhalten wird.

709822/0911